

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

No. 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-316382

(43)Date of publication of application : 13.11.2001

(51)Int.Cl.

C07D307/77
A61K 7/00
A61K 7/02
A61K 7/025
A61K 7/032
A61K 7/043
A61K 7/06
A61K 7/075
A61K 7/13
C07D491/048
C07D493/04
C07J 9/00
C08K 5/1535
C08K 5/5415
C08L 83/04

(21)Application number : 2001-079528

(71)Applicant : L'OREAL SA

(22)Date of filing : 19.03.2001

(72)Inventor : HENRION JEAN-CHRISTOPHE
PHILIPPE MICHEL

(30)Priority

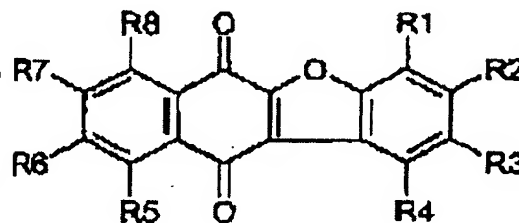
Priority number : 2000 200003471 Priority date : 17.03.2000 Priority country : FR

(54) COMPOSITION FOR COSMETIC, CONTAINING FURAN NAPHTHOQUINONE DERIVATIVE,
USE THEREOF AS COLORING MATTER AND DERIVATIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coloring matter usable for cosmetics, having good covering power and good heat and photochemical stabilities, and hardly causing ooze, and further to provide a composition containing the coloring matter.

SOLUTION: This composition for cosmetics contains a compound of formula (I) [wherein, R1 to R8 are each a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxy group, an amino group, a nitro group, an alkylamido group, a ureido group, an alkylurethane group or a linear, branched or cyclic, saturated or unsaturated 1-36C hydrocarbon-based group which may have a hetero atom selected from O, N, S and Si, and may be substituted, or the like, or the neighboring two groups of the R1 to R8 in combination with a hydrocarbon-based chain form a saturated or unsaturated ring which may have one or more hetero atoms selected from O, N and S, inserted therein, and/or may be substituted with one or more substituents, and which has 5 to 6 carbon atoms as the whole] in a cosmetically acceptable medium.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	19.03.2001
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3470806
[Date of registration]	12.09.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(書誌+要約+請求の範囲)

- (19)【発行国】日本国特許庁(JP)
 (12)【公報種別】特許公報(B2)
 (11)【特許番号】特許第3470806号(P3470806)
 (24)【登録日】平成15年9月12日(2003. 9. 12)
 (45)【発行日】平成15年11月25日(2003. 11. 25)
 (54)【発明の名称】フランナフトキノ誘導体を含む化粧用組成物、着色剤としてのそれらの用途、及び誘導体
 (51)【国際特許分類第7版】

C07D307/77
 A61K 7/00

7/02
 7/025
 7/032
 7/043
 7/06
 7/075
 7/13
 C07D491/048
 493/04 101
 C07J 9/00
 C08K 5/1535
 5/5415
 C08L 83/04

【FI】

C07D307/77
 A61K 7/00

D
 N
 P
 Q
 R
 S
 J

7/02
 7/025
 7/032
 7/043
 7/06
 7/075
 7/13
 C07D491/048
 493/04 101 A
 C07J 9/00
 C08K 5/1535
 5/5415
 C08L 83/04

【請求項の数】13

【全頁数】25

- (21)【出願番号】特願2001-79528(P2001-79528)
 (22)【出願日】平成13年3月19日(2001. 3. 19)
 (65)【公開番号】特開2001-316382(P2001-316382A)
 (43)【公開日】平成13年11月13日(2001. 11. 13)
 【審査請求日】平成13年3月19日(2001. 3. 19)

(31)【優先権主張番号】0003471

(32)【優先日】平成12年3月17日(2000. 3. 17)

(33)【優先権主張国】フランス(FR)

(73)【特許権者】

【識別番号】391023932

【氏名又は名称】ロレアル

【氏名又は名称原語表記】LOREAL

【住所又は居所】フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14

(72)【発明者】

【氏名】ジャンークリストフ アンリオン

【住所又は居所】フランス国 93500 パンタン, リュ デ ベルジュ 7

(72)【発明者】

【氏名】ミシェル フィリップ

【住所又は居所】フランス国 91320 ウィスー, リュ ピエール エ マリー キュリー 34

(74)【代理人】

【識別番号】100109726

【弁理士】

【氏名又は名称】園田 吉隆 (外1名)

【審査官】安藤 倫世

(56)【参考文献】

【文献】特開 平6-199787(JP, A)

【文献】特開 昭50-39330(JP, A)

【文献】特開2000-26447(JP, A)

【文献】米国特許4012252(US, A)

【文献】米国特許3448029(US, A)

【文献】米国特許3033879(US, A)

【文献】米国特許3147283(US, A)

【文献】米国特許4017311(US, A)

【文献】独国特許出願公開2025752(DE, A1)

【文献】Oliver C. , Photoproducts from 4, 4'-dimethoxy-2, 2'-binaphthyl-1, 1'-quinone, J. Chemical Society, Perkin Trans. 1, 英国, 1979年, 11, p2679-2681

【文献】Kyoung H. K. , An antiviral furanoquinone from Paulownia tomentosa steud, P hytotherapy research, 英国, 1999年, 13/7, p624-626

【文献】Kyoko I, Antipruritic dinaphthofuran-7, 12-dione derivatives from the pericarp of impatiens balsamina, J. Nat. Prod, 英国, 1998年, 61/9, p1126-1129

【文献】Laatsch, Synthesis of hydroxylated binaphthoquinones via amine/hydroxyl exchange. , Z. Naturforsch. , 英国, 1989年, 44/10, p1271-1278

【文献】Brockmann, cyclo-Trimerisation of 1, 4-naphthoquinone cooperation of phenol/quinone additions and O; redox reaction, Liebigs Ann. Chemical, ドイツ, 1988年, 1, p1-7

【文献】Laatsch, Dimeric naphthoquinones. VII. Synthesis of rotundiquinone and 2, 3'-bijuglone via halogenated bin, ドイツ, 1983年, 6, p1020-1030

【文献】Sankaram, Akella V. B. , A pentacyclic quinone and diosindigo B from the heartwood of Diospyros melanoxylon, Phytochemistry, 英国, 1981年, 20/5, p1093-1096

【文献】Laatsch, Dimeric naphthoquinones. IV. Synthesis of biramentaceone, mamegakinone and rotundiquinone, Liebigs Ann. Chemical, ドイツ, 1980年, 8, p1321-1347

【文献】Pardhasaradhi, M. , A new bisjuglone from Juglans regia root bark, 1978年, 17/11, p2042-2043

【文献】Bajt, Oliver, , syntheses of some binaphthalenes, Croat. Chemical Acta, 英国, 1985年, 58/4, p745-755

【文献】Buu-Hoi, N. P. , Convenient access to some phenanthrene derivatives mono- and disubstituted in the meso position, Bulletin Society Chim. Fr. , フランス, 1968年, 2, p627-631

【文献】Cooke, R. G. , Coloring matters of Australian plants. XII. Quinones from *Dianella revoluta* and *Stypanandra grandi*, Australian J. Chemical, 英国, 1965年, 18/2, p218-225

(58)【調査した分野】(Int. Cl. 7, DB名)

C07D 307/77

A61K 7/00

A61K 7/02

A61K 7/025

A61K 7/032

A61K 7/043

A61K 7/06

A61K 7/075

A61K 7/13

C07D 491/048

C07D 493/04 101

C07J 9/00

C08K 5/1535

C08K 5/5415

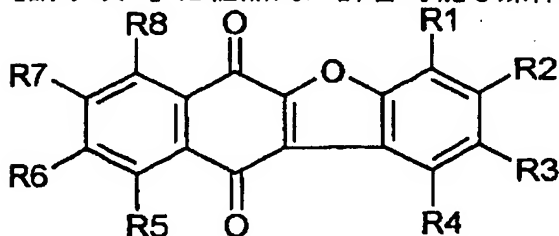
C08L 83/04

CA (STN)

REGISTRY (STN)

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】化粧品的に許容可能な媒体中に、次の式(I):【化1】



【上式中、基R1ないしR8は互いに独立して：－水素原子；

－ハロゲン原子(塩素、臭素、ヨウ素又はフッ素)；

－ヒドロキシル基(－OH)；

－RとR'が互いに独立して、Hあるいは直鎖状、分枝状又は環状で、飽和又は不飽和で、1～36の炭素原子を有する炭化水素ベース基を表すアミノ基－NRR'；

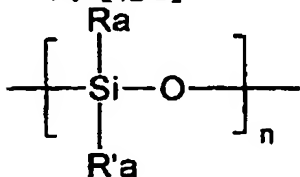
－ニトロ基(－NO₂)；

－R''が直鎖状、分枝状又は環状で、飽和又は不飽和で、1～36の炭素原子を有する炭化水素ベース基を表すアルキルアミド基－NH－CO－R''；

－RがHあるいは直鎖状、分枝状又は環状で、飽和又は不飽和で、1～36の炭素原子を有する炭化水素ベース基を表すウレイド基－NH－CO－NH－R；

－R'''が直鎖状、分枝状又は環状で、飽和又は不飽和で、1～36の炭素原子を有する炭化水素ベース基を表す式－O－CO－NHR'''のアルキルウレタン基；

－式：【化2】

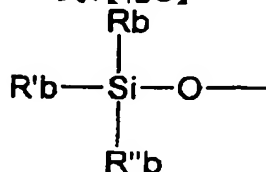


【上式中、－nは1～12の整数であり；

－Ra及びR'aは互いに独立して、O、N、S及びSiから選択される1～12のヘテロ原子を含有していてもよく、及び／又は－又は複数の置換基で置換されていてもよい、直鎖状、分枝状又は環状

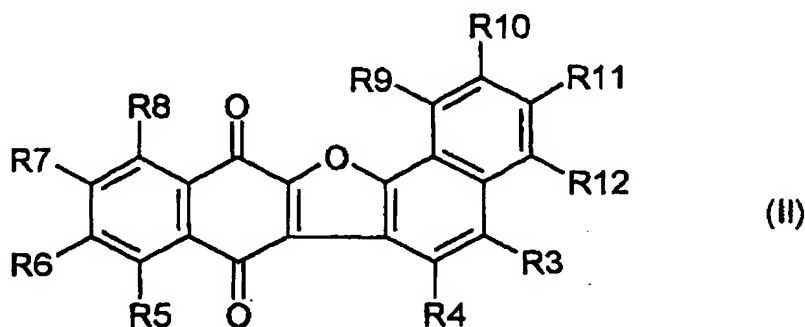
で、飽和又は不飽和で、1～36の炭素原子を有する炭化水素ベース基を表す]のジアルキルシロキサン基;

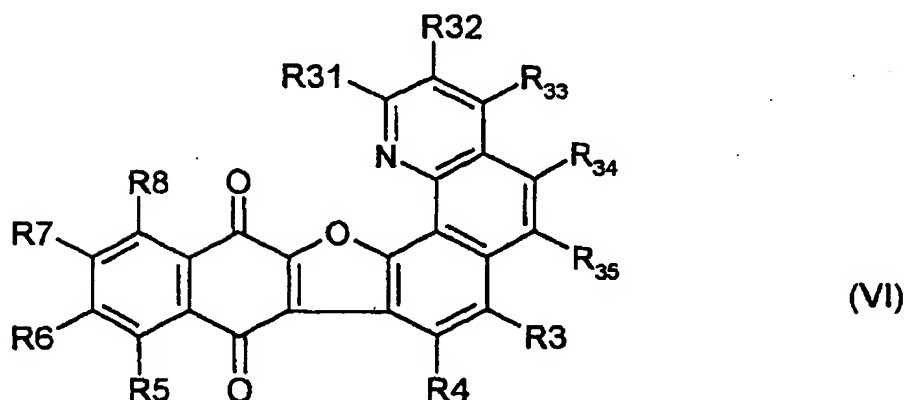
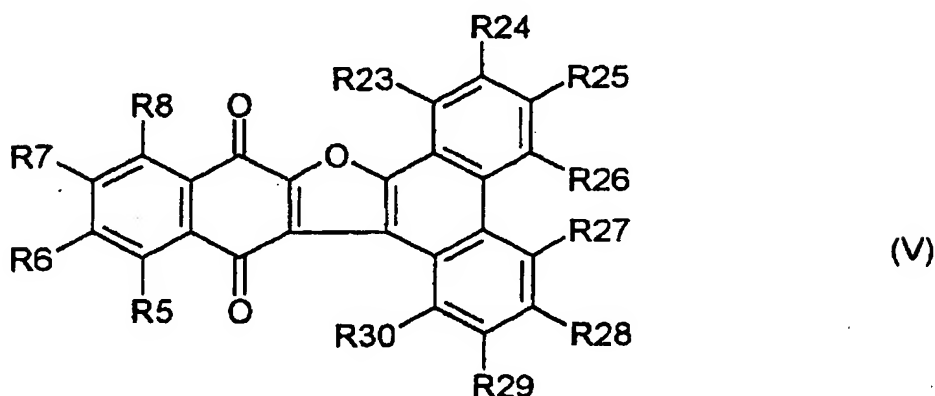
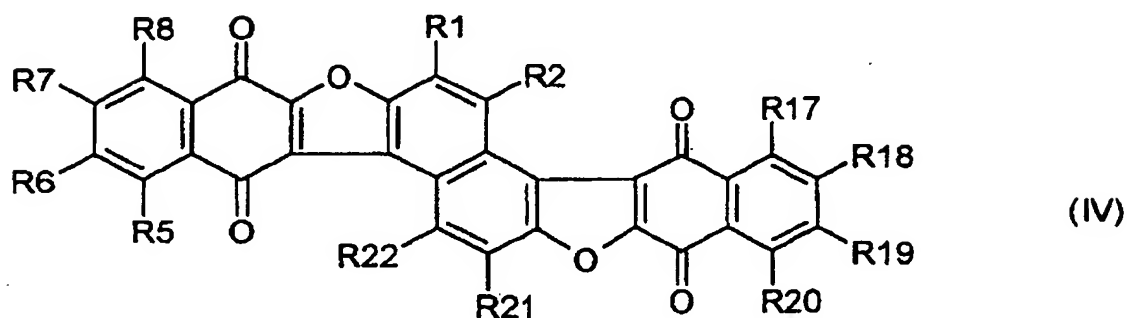
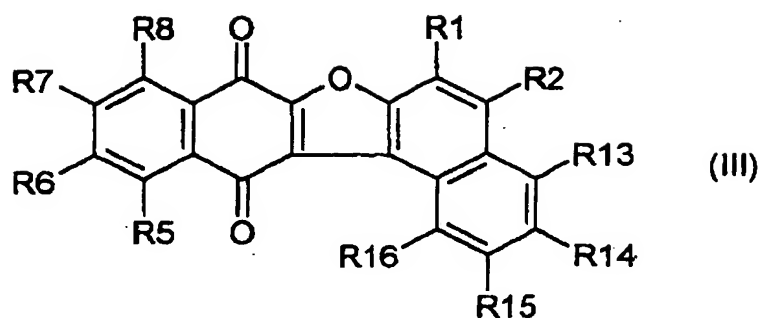
— 式:【化3】



[上式中、Rb、R'b及びR''bは互いに独立して、O、N、S及びSiから選択される1～12のヘテロ原子を含有していてもよく、及び／又は置換されていてもよい、直鎖状、分枝状又は環状で、飽和又は不飽和で、1～36の炭素原子を有する炭化水素ベース基を表す]のトリアルキルシラン基;あるいは、— O、N、S及びSiから選択される1～12のヘテロ原子を含有していてもよく、及び／又は置換されていてもよい、直鎖状、分枝状又は環状で、飽和又は不飽和で、1～36の炭素原子を有する炭化水素ベース基;を表し、— 基R1とR2は共同して、及び／又はR3とR4は共同して、炭化水素ベース鎖と共に、O、N及びSから選択される一又は複数のヘテロ原子がそれ自体に挿入されていてもよく、及び／又は一又は複数の置換基で置換されていてもよい、全体で5又は6の炭素原子を含む飽和又は不飽和の環を形成していてもよく;又は— 基R2とR3は共同して、炭化水素ベース鎖と共に、O、N及びSから選択される一又は複数のヘテロ原子がそれ自体に挿入されていてもよく、及び／又は一又は複数の置換基で置換されていてもよい、全体で5又は6の炭素原子を含有する飽和又は不飽和の環を形成していてもよい]の少なくとも1つの化合物を含有してなる化粧品用組成物。
【請求項2】化合物が、— 基R1、R2、R3及びR4が互いに独立して、水素原子、又はO及びNから選択される1～8のヘテロ原子を含有していてもよく、及び／又は置換されていてもよい、直鎖状、分枝状又は環状で、飽和又は不飽和で、1～36の炭素原子を有する炭化水素ベース基を表し;— 基R1とR2が共同して、及び／又はR3とR4が共同して、炭化水素ベース鎖と共に、一又は複数のヘテロ原子がそれ自体に挿入されていてもよく、及び／又は直鎖状、分枝状又は環状で、飽和又は不飽和で、1～36の炭素原子を有する炭化水素ベース基で置換されていてもよく、それ自体がO及びNから選択される1～8のヘテロ原子を含有していてもよく、及び／又は直鎖状、分枝状又は環状で、飽和又は不飽和で、1～36の炭素原子を有する炭化水素ベース基で置換されていてもよい、全体で6の炭素原子を含む飽和又は不飽和の環を形成するか;及び／又は— 基R2とR3が共同して、炭化水素ベース鎖と共に、一又は複数のヘテロ原子がそれ自体に挿入されていてもよく、及び／又は直鎖状、分枝状又は環状で、飽和又は不飽和で、1～36の炭素原子を有する炭化水素ベース基で置換されていてもよく、それ自体がO及びNから選択される1～8のヘテロ原子を含有していてもよく、及び／又は直鎖状、分枝状又は環状で、飽和又は不飽和で、1～36の炭素原子を有する炭化水素ベース基で置換されていてもよい、全体で6の炭素原子を含む飽和又は不飽和の環を形成する;式(I)に相当する請求項1に記載の組成物。

【請求項3】化合物が、以下の式(II)ないし(VI):【化4】





[上式中、基R9ないしR35は同一でも異なってもよく、請求項1又は2のいずれかにおいて基R1ないしR8に対して与えた意味の基から選択され、隣接する2つの基は、炭化水素ベース鎖と共同して、一又は複数のヘテロ原子(O、N、S又はSi)がそれ自体に挿入されていてもよく、及び／又は一又は複数の置換基で置換されていてもよい、全体で5又は6の炭素原子を含む飽和又は不飽和の環を形成可能である]の一つに相当する請求項1又は2に記載の組成物。
 【請求項4】化合物が、基R1～R8が互いに独立して、一水素原子；

- － ハロゲン原子(塩素、臭素、ヨウ素又はフッ素);
- － ヒドロキシル基(-OH);
- － Rが飽和又は不飽和で直鎖状又は分枝状のC1-C12であるアルコキシ基(RO-);
- － 直鎖状又は分枝状で飽和又は不飽和のC1-C12アルキル基;
- － Rが飽和又は不飽和で直鎖状又は分枝状のC1-C12であるアシル基(R-CO-);
- － RとR'が互いに独立して、H又は直鎖状又は分枝状で、飽和又は不飽和で、1～12の炭素原子を有する炭化水素ベース基を表すアミノ基-NRR';

【請求項5】化合物が、基R1～R8が互いに独立して、－ 水素原子;

- － 塩素又は臭素原子;
- － ヒドロキシル基(-OH);
- － メキシ、エトキシ又はプロポキシ等の、Rが飽和又は不飽和で直鎖状又は分枝状のC1-C6であるアルコキシ基(RO-);
- － 直鎖状又は分枝状で飽和又は不飽和C1-C6アルキル基; から選択される、式(I)の化合物から選択される請求項1に記載の組成物。

【請求項6】化合物が、－ ジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン－ 2-ヒドロキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン－ 3-ヒドロキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン－ 4-ヒドロキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン－ 5-メキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン－ 5-クロロジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン－ 5-エトキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン－ 5-イソプロピルオキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン－ 5-ヘキシルオキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン－ 5-[コレスト-5-エン-3β-オール]ジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン;

－ ジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン－ 2-メキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン－ 3-プロモジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン－ 3-ヒドロキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン－ 3-メキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン－ 5-ヒドロキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン;

－ (ジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン)[3,4-b]ナフト[2',3'-d]フラン-5,14-ジオン;

－ ナフト[2,3-b]フェナントロ[9,10-d]フラン-10,15-ジオン;

－ ナフト[2,3-b]-5-アゾフェナントロ[3',4'-d]フラン-10,15-ジオン;

から選択される請求項1ないし5のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項7】式(I)の化合物を、組成物の全重量に対して0.01～50重量%含有する請求項1ないし6のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項8】化粧品的に許容可能な媒体が、増粘化又はゲル化さえされていてもよい溶媒又は水性-アルコール媒体の溶液、分散液又は懸濁液;水中油型、油中水型又は多相エマルジョン;ゲル又はムース;乳化ゲル;小胞体、特に脂質小胞体の分散液;2相又は多相ローション;スプレー;フリー、コンパクト又は成形パウダー;無水ペーストの形態であるか、もしくはこれらを含む請求項1ないし7のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項9】粘膜、半粘膜及び／又は皮膚及び体表面成長部(爪、睫毛、眉毛、体毛及び頭髮)を含むケラチン組織に適用される製品の形態である請求項1ないし8のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項10】－ 毛髪のメイクアップ用組成物又はファンデーション、ティントクリーム、フェイスパウダー、アイシャドウ、フリー又はコンパクトパウダー、棒状コンシーラ、カバー用スティック、アイライナー、マスカラ、口紅、ネイルラッカーを含む顔、身体又は唇の皮膚、又はケラチン繊維(爪、睫毛、眉毛又は毛髪)のメイクアップ用製品の形態;

－ 顔の手入れ用組成物(デイ、ナイト、抗シワ、保湿用を含む);顔にマツト効果を付与する組成物を含む、頭皮を含む顔又は身体の皮膚の手入れ用製品の形態;

－ 抗日光組成物又は人工的にサンタン状態にする(自己サンタン)組成物の形態;

－ スタイリングクリーム又はゲル、カラーリングシャンプーの形態であってもよい直接染色用組成物又は酸化染色用組成物を含む毛髪用組成物の形態;である請求項1ないし9のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項11】請求項1に記載の式(I)の少なくとも1つの化合物からなる、化粧品用組成物に使用される着色剤。

【請求項12】前記化粧品用組成物が、粘膜、半粘膜及び／又は皮膚及び体表面成長部(爪、睫毛、眉毛、体毛及び毛髪)を含むケラチン組織に適用される製品の形態である請求項11に記載の着色剤。

【請求項13】前記化粧品用組成物が－ 毛髪のメイクアップ用組成物又はファンデーション、ティン

トクリーム、フェイスパウダー、アイシャドウ、フリー又はコンパクトパウダー、棒状コンシーラ、カバー用スティック、アイライナー、マスカラ、口紅、ネイルラッカーを含む顔、身体又は唇の皮膚、又はケラチン繊維(爪、睫毛、眉毛又は毛髪)のメイクアップ用製品の形態;

－ 顔の手入れ用組成物(デイ、ナイト、抗シワ、保湿用を含む);顔にマット効果を付与する組成物を含む頭皮を含む顔又は身体の皮膚の手入れ用製品の形態;

－ 抗日光組成物又は人工的にサンタン状態にする(自己サンタン)組成物の形態;

－ スタイリングクリーム又はゲル、カラーリングシャンプーの形態であってもよい直接染色用組成物又は酸化染色用組成物を含む毛髪用組成物の形態;である請求項11又は12に記載の着色剤。

な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フラン-ナフトキノンから誘導された化合物の、特に化粧品用組成物における用途に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】化粧品組成物、特にメイクアップ用組成物、例えばフリー又はコンパクトパウダー、ファンデーション、フェイスパウダー、アイシャドウ、棒状口紅又はネイルラッカーは、皮膚、粘膜、粘膜及び／又は表面体成長部、例えば爪、睫毛もしくは毛髪への適用の前及び／又は後に、所定の色調を該組成物に付与することを意図した種々の着色料と適当なビヒクルからなる。

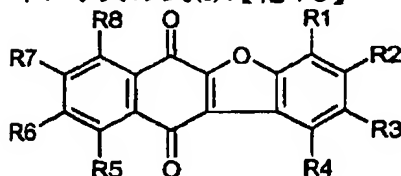
【0003】色をつくりだすために、今日、かなり限られた範囲の着色剤が使用されており、一般的には水性又は有機性媒体に不溶な化合物、例えば有機ラッカー、無機顔料又は真珠光沢顔料を挙げることができる。メイクアップの分野で使用されている顔料及びラッカーは、由来と化学的性質非常に多様である。よって、それらの物理化学的性質、特に粒子径、比表面積、密度等は非常に異なっている。これらの違いは、挙動の変化：使用の容易性、媒体中への分散の容易性；それらの光堅牢性と熱安定性；それらの機械的性質に現れている。よって、無機顔料、特に無機酸化物、例えば酸化鉄は非常に光堅牢性及びpH安定性を有しているが、かなり鈍く、生き生きとした感じがなく淡い色調しか付与しない。しかし、十分に飽和した特徴を得るには、それらを多量に導入する必要がある。しかし、無機粒子の割合が高くなれば、組成物の光沢に影響を及ぼすことになる。着色効果を得るために、決して強くはないが、多様な色調の真珠光沢顔料を使用することにより真珠光沢を得ることはできるが、通常はかなり弱い効果しか得られない。

【0004】既に得られた色調を補正し又は高め、1回のシャンプー洗浄から次のシャンプー洗浄まで持続する、毛髪の色調をわずかに変化させる一時的な又は短期間の毛髪の色調の着色分野では、毛髪に一時的な光沢を付与するために、通常は無機顔料で着色することは既に提案されているが、この着色により得られた色調はかなる鈍く、均一過ぎ、生き生きさのないままであった。メイクアップの分野では、これまで、有機レーキ類によってのみ、鮮やかで強い色を得ることができていた。しかし、ほとんどの有機レーキ類は光に対する堅牢性が非常に乏しく、これは、経時的なその色の非常に顕著な弱まりに反映されている。それらはまた熱及び／又はpHに対しても不安定でありうる。さらにレーキ類の中には過度に滲出するものもある。すなわち、それらが適用された支持体を汚す欠点を示すものもあった。従って、アイライナー又はマスカラの場合はコンタクトレンズを汚し、又は口紅又はネイルラッカーの場合は、メイクアップの除去後に皮膚又は爪に色素を残す結果になるおそれがあった。最後に、レーキ類の不安定さは、それらが光反応性顔料、例えば二酸化チタンと組合せて使用される場合、さらに悪化する。実際、これらの顔料は、メイクアップにおいて、特にUV照射に対する保護用として非常に幅広く使用されている。従って、化粧品に有機レーキ類を使用することはかなり制限され、その結果、生じるティント効果が限られていた。

【0005】よって、化粧品に使用することができ、組成物と得られたメイクアップの適切な着色を得ることを可能にする着色剤であって、良好なカバー力と良好な熱安定性と光化学安定性を有すると同時に、ほとんど滲出を生じないものを利用できるようにすることがなお必要とされている。

【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】鋭意研究を行ったところ、本出願人は、予期しないことに、フラン-ナフトキノンから誘導された特定のファミリーの化合物を使用することにより、このような結果が得られることを実証した。よって、本発明の主題は、化粧品的に許容可能な媒体中に、次の式(I)：【化10】



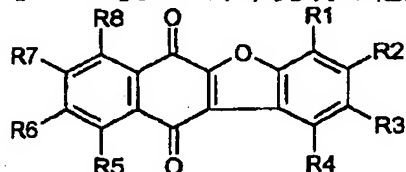
[上式中、R1ないしR8は以下に定義するものである]の少なくとも1つの化合物を含有してなる化粧品用組成物にある。

【0007】また本発明の他の主題は、特に化粧品用組成物における着色剤としての、以下に定義する式(I)の少なくとも1つの化合物の使用にある。

【0008】本発明において使用されるフラン-ナフトキノンから誘導される化合物は、そのいくつかは、文献において既知の化合物である。よって、いくつかは、ジキノン類の転位によるジベンゾフラン誘導体の生成に関する、Shandらによる刊行物 *Tetrahedron* (1963, vol.19, pp1919-1937)に開示されている。他には、ディオスピロス・メラノキシロン(*Diospyros melanoxylon*)の木材から抽出された五環キノン類に関する、Sankaramらによる刊行物 *Phytochemistry* (1981, vol.20, No.5, pp1093-1096)に開示されている。また他には、ジベンゾフラン又はジナフトフランキノン型化合物の合成に関連した、Ishikawaらによる日本の刊行物 *Nihon Kagakkai-shi* (1988, No.5, pp743-751)に記載されている。しかしながら、これらの刊行物のいずれも、これらの化合物が化粧品用組成物の顔料として成功裡に使用できることは示唆していない。このような用途が可能であることを見いだしたのは本出願人である。

【0009】これらの化合物により提供される利点としては、その良好な熱安定性、pH安定性及び光堅牢性が挙げられる。それらは固体形態であり、置換基の種類に応じて鮮やかで多様な色調を生じる。それらの色調は純粋で、飽和度が高く、黄から暗赤色まで、かなり広い範囲をカバーする。また、それらの着色強度(colouring strength)(又は飽和度の損失:saturation loss)及びカバー力は非常に良好で、従来技術の顔料に匹敵する。さらに、これらの化合物は一般的に水に不溶で、様々な種類及び／又は極性の油に対してもわずかな溶解度しか有さない。従って、これらの化合物は、脂肪物質を含有する組成物に使用された場合でも、ほとんど滲出しないという利点を示す。さらに、分子上に存在する様々な置換基Rの種類及び／又は位置を変えることにより、式(I)の化合物の色調を変えることができることも見出されている。

【0010】よって、本発明の組成物は、次の一般式(I):【化11】



[上式中、基R1ないしR8は互いに独立して:— 水素原子;

— ハロゲン原子(塩素、臭素、ヨウ素又はフッ素);

— ヒドロキシル基(—OH);

— RとR'が互いに独立して、H又は直鎖状、分枝状又は環状、飽和又は不飽和であり1～36の炭素原子を有する炭化水素ベース基を表すアミノ基—NRR';

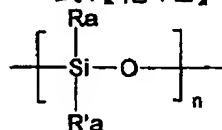
— ニトロ基(—NO₂);

— R''が直鎖状、分枝状又は環状、飽和又は不飽和であり1～36の炭素原子を有する炭化水素ベース基を表すアルキルアミド基—NH—CO—R'';

— RがH又は直鎖状、分枝状又は環状、飽和又は不飽和であり1～36の炭素原子を有する炭化水素ベース基を表すウレイド基—NH—CO—NH—R;

— R'''が直鎖状、分枝状又は環状、飽和又は不飽和であり1～36の炭素原子を有する炭化水素ベース基を表す式—O—CO—NHR'''のアルキルウレタン基;

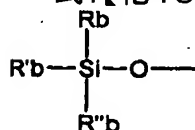
— 式:【化12】



[上式中、— nは1～12の整数であり;

— Ra及びR'aは互いに独立して、O、N、S及びSiから選択される1～12のヘテロ原子を含有してもよく、及び／又は以下の列挙から選択される一又は複数の置換基で置換されていてもよい、直鎖状、分枝状又は環状、飽和又は不飽和である1～36の炭素原子を有する炭化水素ベース基を表す]のジアルキルシロキサン基;

— 式:【化13】



[上式中、Rb、R'b及びR''bは互いに独立して、O、N、S及びSiから選択される1～12のヘテロ原子

を含有していてもよく、及び／又は以下の列举から選択される一又は複数の置換基で置換されていてもよい、直鎖状、分枝状又は環状、飽和又は不飽和である1～36の炭素原子を有する炭化水素ベース基を表す]のトリアルキルシラン基；

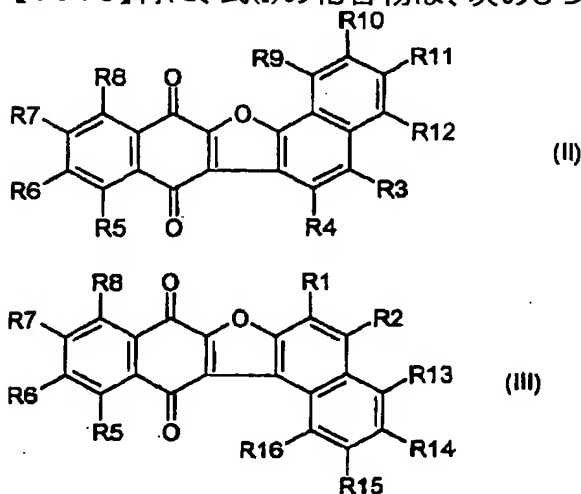
— O、N、S及びSiから選択される1～12のヘテロ原子を含有していてもよく、及び／又は以下の列举から選択される一又は複数の置換基で置換されていてもよい、直鎖状、分枝状又は環状、飽和又は不飽和である1～36の炭素原子を有する炭化水素ベース基；を表し、— 基R1とR2は共同して、及び／又はR3とR4は共同して、炭化水素ベース鎖と共に、O、N及びSから選択される一又は複数のヘテロ原子がそれ自体に挿入されていてもよく、及び／又は以下の列举から選択される一又は複数の置換基で置換されていてもよい、全体で5又は6の炭素原子を含有する飽和又は不飽和の環を形成していてもよく；又は— 基R2とR3は共同して炭化水素ベース鎖と共に、O、N及びSから選択される一又は複数のヘテロ原子がそれ自体に挿入されていてもよく、及び／又は以下の列举から選択される一又は複数の置換基で置換されていてもよい、全体で5又は6の炭素原子を含有する飽和又は不飽和の環を形成していてもよいに相当する。

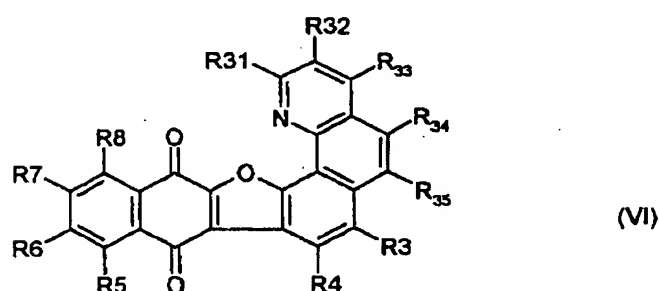
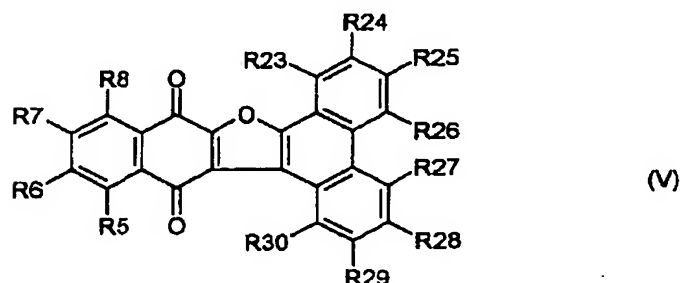
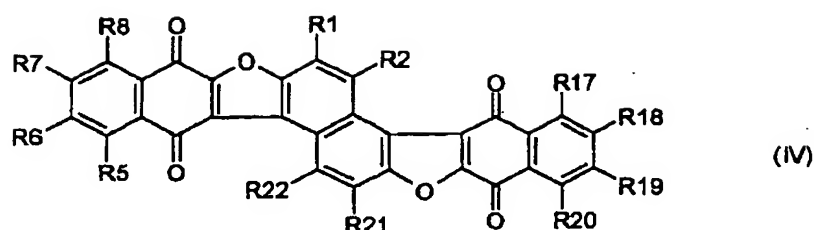
【0011】上述した化合物、特に式(I)の化合物の炭化水素ベース基及び／又はトリアルキルシラン又はジアルキルシロキサン基のアルキル基に担持されうる置換基としては、ハロゲン及びヒドロキシル、アミノ、ニトリル、上述したようなジアルキルシロキサン又はトリアルキルシラン基；O、N、S及びSiから選択される1～12のヘテロ原子が挿入されていてもよく、及び／又はそれ自身が置換されていてもよい、直鎖状、分枝状又は環状、飽和又は不飽和である1～36の炭素原子を有する炭化水素ベース基を挙げることができる。挿入及び／又は置換されていてもよいC1-C36炭化水素ベース基としては、飽和又は不飽和のC1-C36アルキル基、アルコキシ基(RがC1-C36であるRO-)、アシルオキシ基(RがC1-C36であるR-CO-O-)及びアシル基(RがC1-C36であるR-CO-)を挙げることができる。

【0012】特に、本発明において使用される化合物は、— 基R1、R2、R3及びR4が互いに独立して、水素原子、又はO及びNから選択される1～8のヘテロ原子を含有していてもよく、及び／又は置換されていてもよい、直鎖状、分枝状又は環状、飽和又は不飽和である1～36の炭素原子を有する炭化水素ベース基を表し；

— 基R1とR2が共同して、及び／又はR3とR4が共同して、炭化水素ベース鎖と共に、一又は複数のヘテロ原子がそれ自体に挿入されていてもよく、及び／又は直鎖状、分枝状又は環状、飽和又は不飽和である1～36の炭素原子を有する炭化水素ベース基で置換されていてもよく、それ自体がO及びNから選択される1～8のヘテロ原子を含有していてもよく、及び／又は直鎖状、分枝状又は環状、飽和又は不飽和である1～36の炭素原子を有する炭化水素ベース基で置換されていてもよい、全体で6の炭素原子を含有する飽和又は不飽和の環を形成するか；及び／又は— 基R2とR3が共同して、炭化水素ベース鎖と共に、一又は複数のヘテロ原子がそれ自体に挿入されていてもよく、及び／又は直鎖状、分枝状又は環状、飽和又は不飽和である1～36の炭素原子を有する炭化水素ベース基で置換されていてもよく、それ自体がO及びNから選択される1～8のヘテロ原子を含有していてもよく、及び／又は直鎖状、分枝状又は環状、飽和又は不飽和である1～36の炭素原子を有する炭化水素ベース基で置換されていてもよい、全体で6の炭素原子を含有する飽和又は不飽和の環を形成する；の式(I)に相当するものである。

【0013】特に、式(I)の化合物は、次の5つの式：【化14】





[上式中、基R9ないしR35は同一でも異なってもよく、上述した基R1ないしR8に与えた意味を有する、すなわち水素原子；ハロゲン原子；ヒドロキシル、アミノ、ニトロ、アルキルアミド、ウレイド、アルキルウレタン、ジアルキルシロキサン又はトリアルキルシラン基、又はO、N、S及びSiから選択される一又は複数のヘテロ原子を含有していてもよく、及び／又は一又は複数の置換基で置換されていてもよい、直鎖状、分枝状又は環状、飽和又は不飽和である1～36の炭素原子を有する炭化水素ベース基であり；隣接する2つの基は、炭化水素ベース鎖と共同して、一又は複数のヘテロ原子(O、N、S又はSi)がそれ自体に挿入されていてもよく、及び／又は上述した列挙から選択される一又は複数の置換基で置換されていてもよい、全体で5又は6の炭素原子を含む飽和又は不飽和の環を形成可能である]に相当する化合物から選択される。

【0014】本発明において特に好ましい化合物は、種々の基が互いに独立して、一 水素原子；
 一 ハロゲン原子(塩素、臭素、ヨウ素又はフッ素)；
 一 ヒドロキシル基(-OH)；
 一 Rが飽和又は不飽和で直鎖状又は分枝状のC1-C12であるアルコキシ基(RO-)；
 一 直鎖状又は分枝状で飽和又は不飽和C1-C12アルキル基；
 一 Rが飽和又は不飽和で直鎖状又は分枝状のC1-C12であるアシル基(R-CO-)；
 一 RとR'が互いに独立して、H又は直鎖状又は分枝状、飽和又は不飽和であり1～12の炭素原子を有する炭化水素ベース基を表すアミノ基-NRR'；
 一 ニトロ基(-NO₂)；

から選択される、式(I)の化合物、特に式(II)ないし(VI)の化合物、さらには式(II)及び(III)の化合物から選択される。

【0015】より好ましくは、前記化合物は、種々の基が互いに独立して、一 水素原子；
 一 塩素又は臭素原子；
 一 ヒドロキシル基(-OH)；
 一 特にメキシ、エトキシ又はプロポキシ等の、Rが飽和又は不飽和で直鎖状又は分枝状のC1-C6であるアルコキシ基(RO-)；
 一 直鎖状又は分枝状で飽和又は不飽和のC1-C6アルキル基；
 から選択される、式(I)の化合物、特に式(II)ないし(VI)の化合物、さらには式(II)及び(III)の化合物から選択される。

【0016】特に好ましい化合物としては：一式(II)に相当する化合物として：一 ジナフト[1,2-b:2',3'-

d]フラン-7,12-ジオン- 2-ヒドロキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン- 3-ヒドロキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン- 4-ヒドロキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン- 5-メキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン- 5-クロロジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン- 5-エトキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン- 5-イソプロピルオキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン- 5-ヘキシルオキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン- 5-[コレスト-5-エン-3 β -オール]ジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン;

—式(III)に相当する化合物として: — ジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン- 2-メキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン- 3-プロモジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン- 3-ヒドロキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン- 3-メキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン- 5-ヒドロキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン;

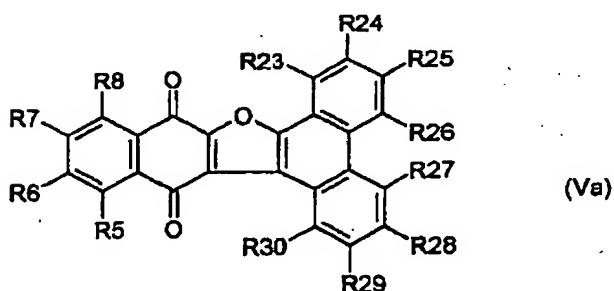
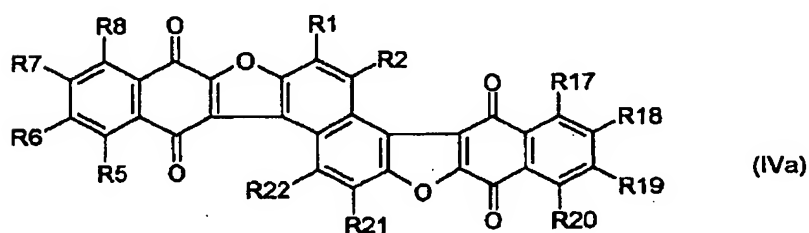
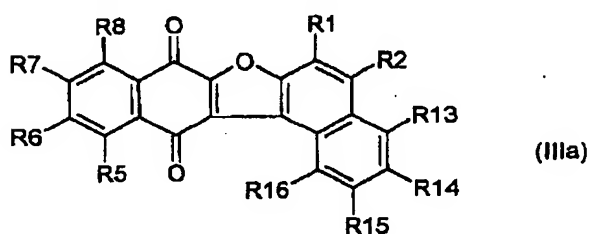
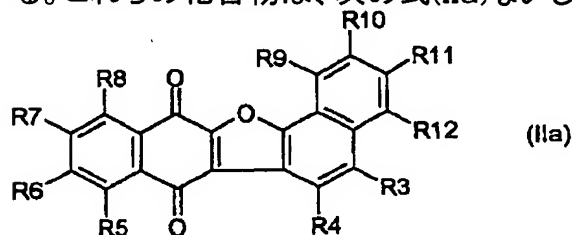
—式(IV)に相当する化合物として: — (ジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン)[3,4-b]ナフト[2',3'-d]フラン-5,14-ジオン;

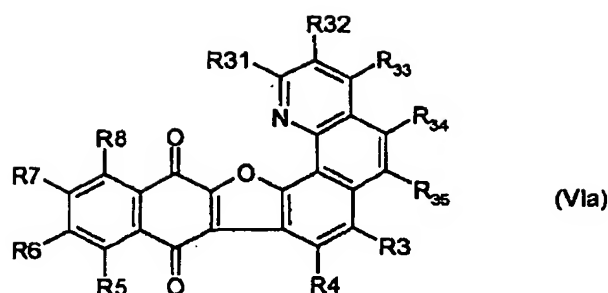
—式(V)に相当する化合物として: — ナフト[2,3-b]フェナントロ[9,10-d]フラン-10,15-ジオン;

—式(VI)に相当する化合物として: — ナフト[2,3-b]-5-アゾフェナントロ[3',4'-d]フラン-10,15-ジオン;

を挙げることができる。

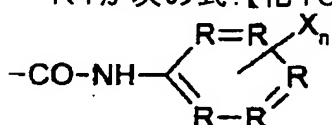
【0017】これらの化合物のいくつかはそれ自体で新規であり、よって、本発明の他の主題を形成する。これらの化合物は、次の式(IIa)ないし(VIa):【化15】





[上式中、基R9ないしR35は同一でも異なってもよく、上述した基R1ないしR8に対して与えた意味を有する、すなわち水素原子；ハロゲン原子；ヒドロキシル、アミノ、ニトロ、アルキルアミド、ウレイド、アルキルウレタン、ジアルキルシロキサン又はトリアルキルシラン基、又はO、N、S及びSiから選択される一又は複数のヘテロ原子を含有していてもよく、及び／又は一又は複数の置換基で置換されていてもよい、直鎖状、分枝状又は環状、飽和又は不飽和である1～36の炭素原子を有する炭化水素ベース基であり；隣接する2つの基は、炭化水素ベース鎖と共同して、一又は複数のヘテロ原子(O、N、S又はSi)がそれ自体に挿入されていてもよく、及び／又は上述した列挙から選択される一又は複数の置換基で置換されていてもよい、全体で5又は6の炭素原子を含有する飽和又は不飽和の環を形成可能であり；

- 全ての基がHを表す式(IIa)又は(IIIa)又は(Va)；
- R3=OHであり、他の全ての基がHを表す式(IIa)；
- R3=OCH₃であり、他の全ての基がHを表す式(IIa)；
- R10=OHであり、他の全ての基がHを表す式(IIa)；
- R11=OHであり、他の全ての基がHを表す式(IIa)；
- 全ての基がHを表す式(IIIa)；
- R13=OCH₃であり、他の全ての基がHを表す式(IIIa)；
- R13=OHであり、他の全ての基がHを表す式(IIIa)；
- R1=OHであり、他の全ての基がHを表す式(IIIa)；
- R2=OHであり、他の全ての基がHを表す式(IIIa)；
- R1=OCH₃であり、他の全ての基がHを表す式(IIIa)；
- R5=NO₂であり、他の全ての基がHを表す式(IIa)又は(IIIa)；
- R8=NO₂であり、他の全ての基がHを表す式(IIa)又は(IIIa)；
- R5=NH₂であり、他の全ての基がHを表す式(IIa)又は(IIIa)；
- R8=NH₂であり、他の全ての基がHを表す式(IIa)又は(IIIa)；
- R5がベンズアミドを示し、他の全ての基がHを表す式(IIa)又は(IIIa)；
- R8がベンズアミドを示し、他の全ての基がHを表す式(IIa)又は(IIIa)；
- R8=Brであり、他の全ての基がHを表す式(IIIa)；
- R8=p-トリルスルホンアミドであり、他の全ての基がHを表す式(IIIa)；
- R1=OCH₃であり、他の全ての基がHを表す式(IIIa)；
- R2=O(CH₂)₂-N(CH₃)₂HClであり、他の全ての基がHを表す式(IIIa)；
- R2=O(CH₂)₃-N(CH₃)₂HClであり、他の全ての基がHを表す式(IIIa)；
- R1が-CONH-(2'-ピリジル)、-CONH-(2'-ピリミジニル)、-CONH-(2'-チアゾリル)、-CONH-(3'(H-1,2,4-トリアゾリル))及び-CONH-フェニルから選択され、他の全ての基がHを表す式(IIIa)；
- R1が-CONH-(2'-メチルフェニル)、-CONH-(4'-シアノフェニル)、-CONH-(2'(3'-メトキシピリジル))及び-CONH-(4'-メトキシフェニル)から選択され、R14とR15が共同して-CH=CH-CH=C-Hを示し、他の全ての基がHを表す式(IIIa)；
- R1が次の式：【化16】



[上式中、RはN及びCHから選択され、基Rの1ないし3はNを示し、XはH、CH₃、C₂H₅、NO₂、O

CH_3 、 CN 、 SO_2NH_2 、 CO_2CH_3 、 $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$ 、 Cl 、 F 、 Br 及び I から選択され、 n は1～4の正の整数である]を有する式(IIIa)の化合物を除外する]に相当する。

【0018】式(I)の化合物は、当業者自身であれば自身の一般的な知識に基づき調製することができる。特に、これらの化合物は、ピリジンの還流中での4-メトキシ-1-ナフトールとの2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノンの反応を記載しているShandraによる刊行物 Tetrahedron (1963, vol.19, pp1919-1937)に開示されている方法により、1-ナフトールから調製することができる。

【0019】式(I)の化合物は、粘膜、半粘膜及び／又はケラチン組織、例えば皮膚及び体表面成長部(爪、睫毛、眉毛、体毛及び頭髮)に適用される製品の形態であり得る組成物、特に化粧品用組成物において着色剤として使用することができる。

【0020】式(I)の化合物は、当業者が自身の一般的な知識に基づき容易に決定できる量、特に組成物の全重量に対して0.01～50重量%、好ましくは0.1～20重量%の量、特に0.5～10重量%の量で、組成物、特に化粧品用組成物中に導入することができる。

【0021】特に、本発明に係る化合物は良好な着色特性、特に良好な着色強度と光化学的安定性を有し、またほとんど水に滲出せず、このような使用に適している。さらにそれらは良好なカバー力と良好な熱安定性を有する。「着色強度」という用語は、油性媒体に分散する白色塊を染色する化合物の能力を意味する。着色強度は一般的に比色計を使用して測定され、純粋な化合物と分散した化合物との間の色差により表される。本発明に係る化合物は、特に、化粧品に通常使用されている同様の色調の顔料に匹敵するか、それ以上の着色強度を有する。「滲出」という用語は、ある化合物が、その化合物が分散している媒体に、それが媒体を着色するように、溶解されなければならない特性を意味する。これは着色剤で飽和した上清の光学密度を測定することにより定量することができる。本発明の化合物は、特に、化粧品に通常使用されている同様の色調の顔料に匹敵するか、それ以上の滲出性を有する。「カバー力」という用語は、油性媒体に分散した化合物の、黒と白のチェッカーボードコントラストプレートをマスクする能力を意味する。本発明の化合物のいくつかは、良好なカバー力を有する。

【0022】さらに、本発明の化合物は、好ましくは特に良好な熱安定性を有する。例えば、それらは一般的に90℃で24時間、60℃で2ヶ月間安定している。また、これらの化合物は、良好な光化学的安定性を有する。「光化学的安定性」という表現は、UV照射により着色されない化合物の能力を意味する。光化学的安定性は、UV照射前と照射後の、圧密された純粋な化合物の比色変動を測定することにより定量される。本発明の化合物は、特に、化粧品に通常使用されている色調の参照顔料に匹敵するか、それ以上の光化学的安定性を有する。測定方法は実施例の前に与えられる。

【0023】前記組成物は、化粧品的に許容可能な媒体、すなわち全てのケラチン物質、例えば皮膚、爪、毛髪、睫毛及び眉毛、粘膜及び半粘膜、及び身体及び顔の任意の他の皮膚領域と融和性のある媒体を含有する。前記媒体は、特に、増粘化、あるいはゲル化さえされていてもよい溶媒又は水性-アルコール媒体の溶液、分散液又は懸濁液;水中油型、油中水型又は多相エマルション;ゲル又はムース;乳化ゲル;小胞体、特に脂質小胞体の分散液;2相又は多相ローション;スプレー;フリー、コンパクト又は成形パウダー;又は無水ペーストの形態であるか、もしくはこれらを含有することができる。当業者であれば、適切な投与形態並びにその調製方法を、自身の一般的な知識に基づき、一方では使用される成分の性質、特にビヒクルに対する溶解度を、他方では、組成物の予想される用途を考慮に入れて、選択することができる。

【0024】組成物が水性形態、特に分散液、エマルション又は水性溶液の形態である場合、それは、水、花の水及び／又は鉱泉水を含み得る水相を含有可能である。前記水相は、アルコール類、例えば C_1 - C_6 モノアルコール及び／又はポリオール、例えばグリセロール、ブチレングリコール、イソプレングリコール、プロピレングリコール又はポリエチレングリコールを含有することができる。

【0025】本発明の組成物がエマルションの形態である場合、それは、界面活性剤を、組成物の全重量に対して好ましくは0.01～30重量%の量でさらに含有してもよい。また本発明の組成物は、オキシエチレン化モノステアリン酸ソルビタン、脂肪アルコール、例えばステアリルアルコール又はセチルアルコール、又はポリオールの脂肪酸エステル、例えばステアリン酸グリセリルから選択される、少なくとも1つの共乳化剤をさらに含有することができる。

【0026】さらに、本発明の組成物は、組成物の全重量に対して0～6重量%の範囲の好ましい濃度で、一又は複数の増粘剤をさらに含有してもよく、この増粘剤は：一 多糖類のバイオポリマー、例えばキサンタンガム、キャロブガム、グアーガム、アルギナート、変性セルロース、デンプン誘導体、第4級アンモニウム基を有するセルロースエーテル誘導体、及びカチオン性多糖類;
一 合成ポリマー、例えばポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール及びポリアクリルアミド系ポリマー;

ーケイ酸アルミニウムマグネシウム、から選択される。

【0027】考慮される用途に応じて、組成物は、皮膜形成ポリマーをさらに含有してもよい。ネイルラッカー、マスカラ、アイライナー等の組成物、又はラッカー等の毛髪用組成物用の調製が望まれている場合は、特にしかりである。ポリマーは、化粧品的に許容可能な媒体に溶解又は分散することができる。特に、ポリマーは有機溶媒に溶解した形態、又は皮膜形成ポリマー粒子の水性分散液の形態で存在し得る。前記ポリマーは、ニトロセルロース、セルロースアセトブチラート、ポリビニルブチラール、アルキド樹脂、ポリエステル、アクリル、ビニル及び／又はポリウレタンから選択され得る。

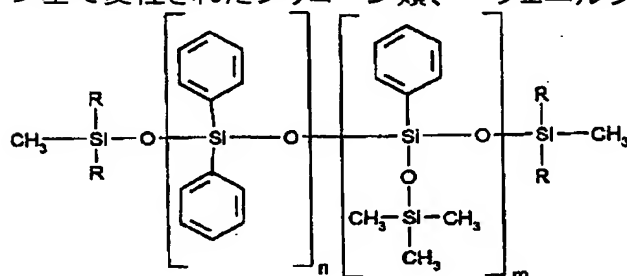
【0028】組成物は、組成物の全重量に対して1～40重量%の範囲の含有量で存在し得る、少なくとも1つの可塑剤をさらに含有することができる。

【0029】また本発明の組成物は、特に、25℃で液状の脂肪物質、例えば、動物、植物、鉱物又は合成由来の油；25℃で固体状の脂肪物質、例えば、動物、植物、鉱物又は合成由来のロウ；ペースト状の脂肪物質；ガム類；それらの混合物からなる脂肪相をさらに含有することができる。

【0030】よって、本発明の組成物は、皮膚に接触して蒸発するが、皮膚に適用されたときに組成物をより容易に展伸させるために化粧品用組成物における存在が有用な揮発性の油を含有することができる。ここで「揮発性油」と呼ばれるこのような展伸剤は、一般的に、25℃で少なくとも0.5ミリバール(すなわち50Pa)の飽和蒸気圧を有する油である。

【0031】しかして揮発性シリコン油としては、例えば：－3～8、好ましくは4～6のケイ素原子を有する環状揮発性シリコン類、－ジメチルシロキサン／メチルアルキルシロキサン型のシクロコポリマー類、－2～9のケイ素原子を有する直鎖状揮発性シリコン類、を挙げることができる。また、炭化水素ベースの揮発性油、例えばイソパラフィン類、特にイソドデカン及びブツ化油を挙げることもできる。

【0032】さらに、非揮発性油を使用することもでき、このようなものとしては：－ポリ(C₁‑C₂₀)アルキルシロキサン類、特にトリメチルシリル末端基を有するもので、直鎖状のポリジメチルシロキサン類及びアルキルメチルポリシロキサン類、例えばセチルジメチコン(CTFA名)、－フッ化されていてもよい脂肪族及び／又は芳香族基、又は官能基、例えばヒドロキシル、チオール及び／又はアミン基で変性されたシリコン類、－フェニルシリコン油、特に次の式：【化17】



[上式中、RはC₁‑C₃₀アルキル基、アリール基又はアラルキル基であり、合計が1～100であるという条件下で、nが0～100の整数でmが0～100の整数である]で示されるもの、－動物、植物又は鉱物由来の油、特に、ポリオール脂肪酸エステル類から形成される動物性又は植物性油、特に、流動トリグリセリド類、例えばヒマワリ油、コーン油、大豆油、ゼニアオイ油(marrow oil)、グレープシード油、ゴマ油、ヘーゼルナッツ油、アプリコット油、アルモンド油又はアボカド油；魚油、トリカプロカプリル酸グリセリル、又はR₁が7～19の炭素原子を有する高級脂肪酸残基を表し、R₂が3～20の炭素原子を有する分枝状の炭化水素ベース鎖を表す式R₁COOR₂の植物性又は動物性油、例えばプルセリン(purcellin)油；流動パラフィン、流動ペトロラタム、ペルヒドロスクワレン、小麦胚芽油、美葉油(beauty-leaf oil)、ゴマ油、マカダミア油、グレープシード油、菜種油、ヤシ油、グランドナッツ油、パーム油、ヒマシ油、ホホバ油、オリブ油又は穀物胚芽油；脂肪酸エステル類；アルコール類；アセチルグリセリド類；オクタン酸、デカン酸又はリシノール酸のアルキル又はポリアルキル；脂肪酸トリグリセリド類；グリセリド類；－フッ化油及び過フッ化油、を挙げることができる。

【0033】またさらに、本発明の組成物は、最終組成物に所望の特性、例えばコンシステンシー及び／又はテクスチャーを付与するために、当業者がその一般的な知識に基づき選択し得る他の脂肪物質を含有することができる。これらの付加的な脂肪物質は、動物、植物、鉱物又は合成由来のペースト状の脂肪物質、ガム類及び／又はロウ類、並びにそれらの混合物であってよい。特に、シリコンガム類；動物、植物、鉱物又は合成由来のロウ類、例えばマイクロクリスタリンワックス、パラフィン、ペトロラタム、ワセリン(petroleum jelly)、オゾケライト又はモンタンロウ；ミツロウ、ラノリン及び

その誘導体; キャンデリラロウ、オーリクリーロウ、カルナウバロウ、モクロウ、ココアバター、コルク繊維ロウ又はサトウキビロウ; 25℃で固体状の硬化油、25℃で固体状のグリセリド類及び脂肪エステル類、オゾケライト; ポリエチレンロウ及びフィッシュアトロボシュ合成法により得られるロウ; 25℃で固体状の硬化油; ラノリン; 25℃で固体状の脂肪エステル類; シリコンロウ; 又はフッ化ロウを挙げることができる。

【0034】さらに、組成物は、化粧品用組成物に通常使用されている顔料及び／又は真珠光沢剤及び／又はフィラーを含有する粒子相を有するものであってもよい。顔料は、最終組成物の重量に対して0～15重量%、好ましくは8～10重量%の割合で組成物中に存在し、白色又は有色の無機物及び／又は有機物で、通常のサイズ又はナノメートルサイズのものであってもよい。二酸化チタン、二酸化ジルコニウム又は二酸化セリウム、並びに酸化亜鉛、酸化鉄又は酸化クロム、フェリックスブルー、クロム水和物、カーブブラック、ウルトラマリン(アルミノシリケートポリスルフィド)、ピロリン酸マンガン及びある種の金属パウダー、例えば銀又はアルミニウムパウダーを挙げることができる。また、唇及び皮膚にメイクアップ効果を付与するために通常使用されるレーキ類、すなわちカルシウム、バリウム、アルミニウム、又はジルコニウム塩のレーキ類、又は酸性染料を挙げることができる。

【0035】真珠光沢剤は、0～20重量%、好ましくは8～15重量%の割合で組成物中に存在し、天然真珠母、酸化チタン、酸化鉄、天然顔料又はオキシ塩化ビスマスで被覆されたマイカ、並びに有色のチタンマイカを挙げることができる。

【0036】フィラーは0～30重量%、好ましくは5～15重量%の割合で組成物中に存在することができる。無機又は合成、ラメラ状又は非ラメラ状であってもよい。タルク、マイカ、シリカ、カオリン、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、テフロン(登録商標)、デンプン、窒化ホウ素、ポリマーのマイクロスフィア、例えばエクспанセル(Expancel)[ノーベル・インダストリー社(Nobel Industrie)]、ポリトラップ(polytrap)[ダウコーニング社(Dow Corning)]、及びシリコン樹脂のマイクロビーズ[例えば、東芝のトスパール(Tospearls)]、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム又は水化炭酸マグネシウム、又は8～22の炭素原子を有する有機カルボン酸から誘導された金属石鹸を挙げることができる。

【0037】また、組成物は水溶性又は脂溶性染料、特に天然の有機染料、例えばコチニールカルミン、及び／又は合成染料、例えばハロアジッド染料、アゾ染料又はアントラキノン染料を含有してもよい。さらに、無機染料、例えば硫酸銅を挙げることができる。

【0038】またさらに、組成物は、化粧品の分野で通常使用されている任意の添加剤、例えば酸化防止剤、香料、精油、防腐剤、親油性又は親水性の化粧品用活性剤、保湿剤、ビタミン類、必須脂肪酸、スフィンゴ脂質、自己サンタン剤、例えばDHA、サンスクリーン剤、消泡剤、金属イオン封鎖剤又は酸化防止剤をさらに含有してもよい。言うまでもなく、当業者であれば、考慮される添加により、本発明の組成物の有利な特性が悪影響を受けないか、実質的に受けないように留意して、任意の付加的な化合物、及び／又はその量を選択するであろう。

【0039】本発明の化粧品用組成物は、一 顔、身体又は唇の皮膚、又はケラチン繊維(爪、睫毛、眉毛又は毛髪)のメイクアップ用製品の形態、例えばファンデーション、ティントクリーム、フェイスパウダー、アイシャドウ、フリー又はコンパクトパウダー、棒状コンシーラ、カバー用スティック、アイライナー、マスカラ、口紅、ネイルラッカー、又は毛髪のメイクアップ用組成物;

一 頭皮を含む顔又は身体の皮膚の手入れ用製品の形態、例えば顔の手入れ用組成物(デイ、ナイト、抗シワ、保湿用等); 顔にマット効果を付与する組成物;

一 抗日光組成物又は人工的にサンタン状態にする(自己サンタン)組成物の形態;

一 毛髪用組成物の形態、特にスタイリングクリーム又はゲル、カラーリングシャンプーの形態であってもよい直接染色用組成物又は酸化染色用組成物;

であってよい。

【0040】

【実施例】以下の実施例により、本発明をより詳細に例証する。

測定方法使用した比色計はミノルタ(Minolta)CR-300比色計である。

1/着色強度: 油性媒体に分散した白色塊(TiO_2)を染色する能力— 純粋な化合物に対する測定:

純粋な化合物を100パールでFAPるつぼ内に圧密する。

一 分散した化合物の測定: 以下のものを含有する混合物を調製する: — ワセリン 10g — 酸化チタン(未処理) 4g — 試験化合物 2g 混合物をスパチュラでホモジナイズする。3本ロールミル(間隔設定1)を使用して3回粉碎する。測定のために、混合物をガラススライド下で、顕微鏡のスライド厚に粉碎する。圧密化された純粋な化合物について、また混合物(ワセリン+酸化チタン+化合物)について、(L、a及びb)の値を比色計を使用して測定する。(L、a及びb)系において、Lは輝度を表し、aは赤-緑軸(−a=緑、+a=赤)を表し、bは黄-青軸(−b=青、+b=黄)を表す。また化合物の飽和

度を示すC値も測定される。

【0041】2／カバー力：チェッカーボードコントラストプレートをマスクする能力以下のものを含有する水中油型エマルジョンを調製する：－ パーリウム油 22g－ ステアリン酸 1.5g－ トウイーン (Tween)60(ICI社) 0.9g－ シポール(Sipol)C16[ヘンケル社 (Henkel)] 0.5g－ シムルソール (Simulsol)165[セピック社(SEPPIC)] 2.1g－ トリエタノールアミン 0.75g－ 試験化合物 10g－ プロピレングリコール 3g－ シクロペンタジメチルシロキサン 3g－ カルボポール(Carbopol)981 0.15g－ ローディケア(Rhodicare)[ローディア社(Rhodia)] 0.2g－ 水 全体を100gにする量【0042】混合物を3本ロールミルで3回粉碎する。エマルジョンをコントラストリーフ(黒と白の四角形が交互になったチェッカーボード)に適用する；これは、スプレッターを使用し、カード全体に沿って均一な力(90μm)を適用して行う。白地と黒地における(L、a及びb)値を比色計を使用して測定する。ΔE*は以下の式： $\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$

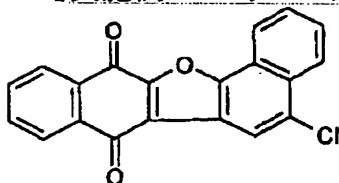
に従い、ΔL、Δa及びΔbの変分から算出する。カバー力ΔE*は白地と黒地における測定値の色差に相当する。ΔE*＜5の場合は、製品は非常に高いカバー力を有していると判断され；ΔE*＞20の場合は、製品は乏しいカバー力しか有していないと判断される。

【0043】3／滲出度合い：分散媒体に溶解する能力油(カプリル／カプリン酸トリグリセリド)中に1重量%の試験化合物を含有する分散液を調製する。さらに、水＋1重量%の湿潤剤[ポリソルベイト (Polysorbate)20]の混合物に、1重量%の試験化合物を含有する分散液も調製する。マグネットバーを使用し、混合物を10分間攪拌する。10gの分散液を測り取り、遠心管に入れる。この物質を3000rpmで30分間の遠心分離にかける。上清液体を取り出し、240nm/minの速度で、400～800nmの吸光度を分光計で測定して、光学密度を決定する。光学密度が1.5を越える場合に、化合物は滲出していると判断される。

【0044】4／光化学的安定性UV安定性は、1時間のサンテストに、圧密化された純粋な試験化合物(100パール、FAPるつぽ)を放置しておくことによりなされる。サンテスト前又は後の色差ΔEを比色定量分析により測定する。ΔE＜6である場合に、化合物はUV安定性があると判断される。

【0045】5／X線回折X線回折スペクトルは化合物の多形性形態を特徴付ける。

・ジーメンス(Siemens)D5005回折計：シンチレーション検出器・銅対陰極、電圧40KV、電流40mA・アセンブリ θ-θ・測定範囲：5°～30° (固定サンプル)・各測定値の増加：0.04°・各増加当たりの測定時間：4秒・温度：(20±1°C)・固定スリット：1.6mm・Kβフィルター(Ni)・内部参照なし・ジーメンススリットを用いたゼロ化手順・EVAソフトウェアを使用して処理された実験データ(v. 5.0)【0046】実施例1：5-クロロジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオンの調製式：【化18】



500mlの三口フラスコ中において、17.86g(0.1mol)の4-クロロ-1-ナフトールと22.71g(0.1mol)の2,3-ジクロロ[1,4]ナフトキノン(2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone)を300mlのピリジンに室温にて溶解させた。混合物を3時間攪拌しつつ、溶媒の還流点に維持した。反応混合物を30分以上かけて10°Cまで冷却し、固形物を焼結漏斗で濾過した。水、エタノール及びイソプロピルエーテルで結晶を洗浄し、ついで真空中で乾燥させた。30.86g(収率：93%)の5-クロロジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオンが、鮮やかな黄色結晶の形態で得られた。

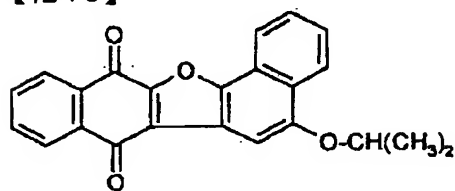
－ 融点：276.4°C(DSC)－ HPTLC：単一のスポット－ ¹H NMR(CDCl₃)：一致－ 元素分析【表4】

	C	H	O	Cl
理論値	72.20	2.73	14.43	10.65
実測値	72.40	2.67	14.71	10.74

－ UV-可視スペクトル：CHCl₃：λ_{max} nm(ε)：438.5(74400)；341.5(39600)；284.0(193500)；265.0(861300)；222.5(221900)；208.0(209300)－ X線回折スペクトル【表5】

角度 2θ (°)	d (オングストローム)	インテンシティ (計測値)	インテンシティ (%)
8.858	9.97422	1212	91.4
10.545	8.38269	974	73.5
12.759	6.93251	1326	100
14.369	6.15885	366	27.6
15.21	5.8203	194	14.6
17.439	5.08119	159	12
17.822	4.97271	143	10.8
19.769	4.48716	252	19
21.228	4.18188	173	13
21.813	4.07116	126	9.5
22.346	3.97513	295	22.2
24.67	3.60578	247	18.6
24.927	3.56909	209	15.8
25.992	3.42522	858	64.7
26.525	3.3576	393	29.6
27.151	3.28166	692	52.2
28.096	3.17331	111	8.4
29.412	3.03425	100	7.5

【0047】実施例2: 5-イソプロピルオキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオンの調製式:
【化19】

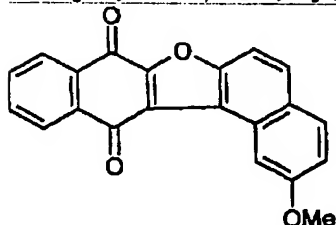


1リットルの三口フラスコ中において、33.1g(0.146mol)の2,3-ジクロロ[1,4]ナフトキノンと29.5g(0.146mol)の4-イソプロポキシ-1-ナフトールを425mlのピリジンに溶解させた。溶液を16時間攪拌しつつ、80°Cに維持した。反応混合物を5°Cまで冷却し、固形物を焼結漏斗で濾過した。水、ついでメタノール及びエタノールで結晶を洗浄し、乾燥させたところ、34.4g(収率:66%)の5-イソプロピルオキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオンが、鮮やかな赤色結晶の形態で得られた。

— 融点: 252.9°C(DSC) — HPTLC: 単一のスポット — ^1H NMR(CDCl_3): 一致 — 元素分析【表6】

	C	H	O
理論値	77.52	4.53	17.96
実測値	77.52	4.47	17.90

— UV-可視スペクトル: CHCl_3 : λ_{max} nm(ϵ): 486.0(66200)、383.0(16400)、263.5(510800)、235.0(254200)、203.0(215700)【0048】実施例3: 2-メキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオンの調製式: 【化20】



1リットルの三口フラスコ中において、34.05g(0.15mol)の2,3-ジクロロ[1,4]ナフトキノンと26.10g(0.15mol)の7-メトキシ-2-ナフトールを600mlのピリジンに攪拌しつつ溶解させ、混合物を80°Cで15時間、ついで溶媒の還流点で2時間で加熱した。反応混合物を5°Cまで冷却し、固形物を焼結漏斗で濾過し、水、ついでメタノール及びジイソプロピルエーテルで洗浄し、真空下で乾燥さ

せた。40. 27g(収率:82%)の2-メキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオンが、オレンジ赤色結晶の形態で得られた。

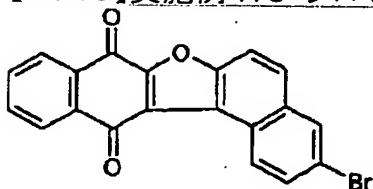
— 融点:264. 2°C(DSC)— HPTLC:単一のスポット— ^1H NMR(CDCl_3):一致— 元素分析【表7】

	C	H	O
理論値	76.83	3.68	19.49
実測値	76.35	3.64	19.41

— UV-可視スペクトル: CHCl_3 : λ_{max} nm(ϵ):467. 0(59700)、322. 0(249900)、285. 5(208000)、246. 5(477600)、222. 0(195500)、205. 5(199800)— X線回折スペクトル【表8】

角度 2θ (°)	d (オングストローム)	インテンシティ (計測数)	インテンシティ (%)
7.124	12.39813	1065	69.8
10.087	8.76195	1055	69.1
10.694	8.26606	1526	100
12.37	7.14936	890	58.3
13.022	6.79302	273	17.9
14.341	6.17099	453	29.7
14.784	5.98695	572	37.5
16.572	5.34479	214	14
16.696	5.30553	221	14.5
17.8	4.97885	198	13
18.612	4.76353	166	10.9
19.125	4.63688	304	19.9
19.56	4.53465	251	16.4
20.39	4.35189	223	14.6
20.653	4.2971	309	20.2
22.245	3.99296	337	22.1
23.524	3.77866	132	8.7
24.553	3.62271	168	11
25.317	3.51502	960	56.4
25.901	3.4371	1255	82.2
26.2	3.39852	819	53.7
27.568	3.23294	393	25.8
27.678	3.22028	420	27.5
29.622	3.01328	178	11.7

【0049】実施例4:3-ブロモジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオンの調製式:【化21】

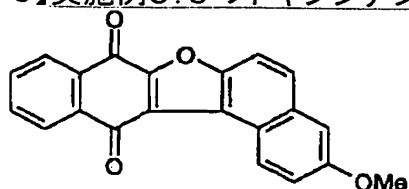


1リットルの三口フラスコ中において、29. 23g(0. 13mol)の2,3-ジクロロ[1,4]ナフトキノンと28. 71g(0. 13mol)の6-ブロモ-2-ナフトールを515mlのピリジンに攪拌しつつ溶解させた。混合物を80°Cで18時間加熱し、ついで5°Cまで冷却し、固形物を濾過した。結晶を水、ついでメタノール及びジイソプロピルエーテルで洗浄し、真空下で乾燥させた。40. 35g(収率:83%)の3-ブロモジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオンが、オレンジ黄色結晶の形態で得られた。

— 融点:329. 5°C(DSC)— HPTLC:単一のスポット— ^1H NMR(CDCl_3):一致— 元素分析【表9】

	C	H	O	Br
理論値	63.71	2.35	12.85	20.93
実測値	63.47	2.34	12.86	20.91

— UV-可視スペクトル: CHCl_3 : λ_{max} nm(ϵ): 443. 0(79500)、295. 5(295600)、284. 5(282000)、254. 0(434700)、242. 0(384900)、229. 0(234500)、208. 5(211100)【0050】実施例5: 3-メキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオンの調製式:【化22】



1リットルの三口フラスコ中において、30. 19g(0. 133mol)の2,3-ジクロロ[1,4]ナフトキノンと23. 14g(0. 133mol)の6-メキシ-1-ナフトールを400mlのピリジンに溶解させた。溶液を攪拌しつつ、85°Cに18時間保持した。反応混合物を5°Cまで冷却し、固形物を焼結漏斗で濾過した。結晶を水、ついでメタノール及びジイソプロピルエーテルで洗浄し、乾燥させた。24. 8g(収率: 57%)の3-メキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオンが、オレンジ色結晶の形態で得られた。

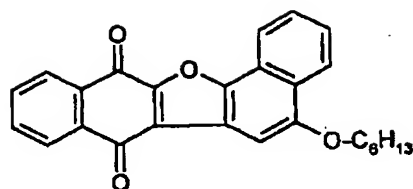
— 融点: 292. 1°C(DSC) — HPTLC: 単一のスポット — ^1H NMR(CDCl_3): 一致 — 元素分析【表10】

	C	H	O
理論値	76.83	3.68	19.49
実測値	76.37	3.60	19.34

— UV-可視スペクトル: CHCl_3 : λ_{max} nm(ϵ): 467. 0(104300)、319. 0(110500)、296. 0(430700)、284. 5(288400)、257. 0(596300)、230. 5(280400) — X線回折スペクトル【表11】

角度 $2 \cdot (^\circ)$	d (オングストローム)	インテンシティ (計測数)	インテンシティ (%)
7.02	12.5816	1800	73.2
10.555	8.3741	621	25.2
11.834	7.47227	2460	100
12.213	7.24081	976	39.7
12.926	6.89616	1812	73.7
14.147	6.2554	267	10.9
14.72	6.01306	201	8.2
15.813	5.59984	1474	59.9
17.684	5.01117	223	9.1
18.403	4.81697	234	9.5
19.778	4.4851	118	4.8
21.31	4.16604	145	5.9
23.051	3.8552	148	6
23.874	3.72413	840	34.1
24.184	3.67713	702	28.5
24.963	3.56407	360	14.6
25.179	3.53403	395	16.1
25.731	3.4594	248	10.1
26.28	3.38832	589	23.9
26.693	3.33691	731	29.7
27.218	3.27369	431	17.5
27.872	3.19828	468	19
28.62	3.1164	251	10.2
29.469	3.02855	129	5.2

【0051】実施例6: 5-ヘキシルオキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオンの調製式:【化23】

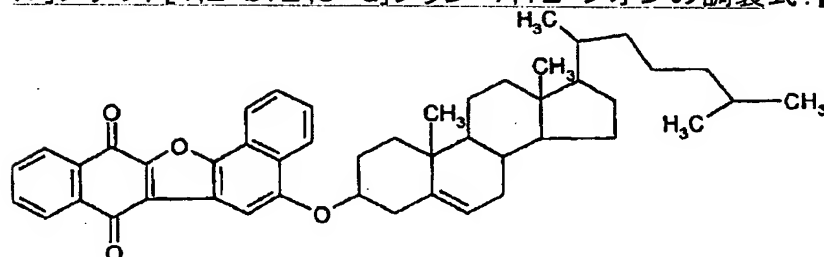


1リットルの三口フラスコ中において、28.4g(0.116mol)の2,3-ジクロロ[1,4]ナフトキノンと26.4g(0.116mol)の4-ヘキシルオキシ-1-ナフトールを340mlのピリジンに溶解させた。溶液を攪拌しつつ、75℃に16時間保持した。反応混合物を5℃まで冷却し、固形物を焼結漏斗で濾過した。結晶を水、ついでメタノール及びエタノールで洗浄し、乾燥させた。27.0g(収率:58%)の5-ヘキシルオキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオンが、オレンジ赤色結晶の形態で得られた。

— 融点:173.9℃(DSC)— HPTLC:単一のスポット— ^1H NMR(CDCl_3):一致— 元素分析【表12】

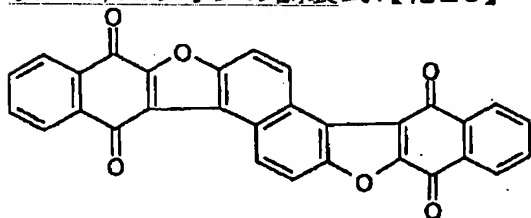
	C	H	O
理論値	78.38	5.57	16.06
実測値	78.13	5.67	16.01

— UV-可視スペクトル: CHCl_3 : λ_{max} nm(ϵ):485.5(50500)、266.5(378900)、235.5(198600)、223.0(197000)、206.0(182700)【0052】実施例7:5-[コレスト-5-エン-3 β -オール]ジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオンの調製式:【化24】



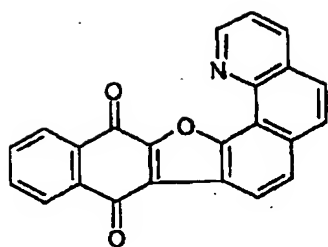
100mlの三口フラスコ中において、0.602g(2.65mmol)の2,3-ジクロロ[1,4]ナフトキノンと1.40g(2.65mmol)の4-[(3 β -コレスト-5-エン-3-オキシ)ナフテン-1-オール]を15mlのピリジンに溶解させた。溶液を攪拌しつつ、85℃に17時間保持した。反応混合物を5℃まで冷却し、固形物を焼結漏斗で濾過した。結晶を水、ついでメタノール及びヘプタンで洗浄し、ついで乾燥させた。0.89g(収率:49%)の5-[(3 β -コレスト-5-エン-3-オール)ジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオンが、鮮やかな赤色結晶の形態で得られた。

— 融点:285.6℃(DSC)— HPTLC:単一のスポット— ^1H NMR(CDCl_3):一致— 質量スペクトル:一致【0053】実施例8:(ジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン)[3,4-b]ナフト[2',3'-d]フラン-5,14ジオンの調製式:【化25】



100mlの三口フラスコ中において、4.54g(20mmol)の2,3-ジクロロ[1,4]ナフトキノンと1.60g(10mmol)の2,6-ナフタレンジオールを55mlのピリジンに溶解させた。溶液を攪拌しつつ、80℃で18時間保持し、反応混合物を5℃まで冷却し、固形物を焼結漏斗で濾過した。結晶をメタノール、ついでジクロロメタンで洗浄し乾燥させた。4.66g(収率:99%)の所望の化合物が、不溶性のオレンジ褐色結晶の形態で得られた。

— HPTLC:単一のスポット— 質量スペクトル:一致【0054】実施例9:ナフト[2,3-b]-5-アゾフェナントロ[3',4'-d]フラン-10,15-ジオンの調製式:【化26】



100mlの三口フラスコ中において、2. 27g(0. 010mol)の2,3-ジクロロ[1,4]ナフトキノンと1. 95g(0. 010mol)のベンゾ[h]キノリン-10-オールを35mlのピリジンに溶解させた。溶液を攪拌しつつ、80℃で18時間保持した。次に、反応混合物を0℃まで冷却し、固形物を酢酸エチルで抽出し、シリカカラム(溶離液: 9 CH₂Cl₂/1 EtOAc)により精製した。0. 20g(収率: 5%)の所望の化合物が、オレンジ色結晶の形態で最終的に分離された。

— 融点: 350℃を越える(DSC) — HPTLC: 単一のスポット — ¹H NMR(CDCl₃): 一致【0055】実施例10本発明の所定の化合物の着色強度、カバー力、光化学的安定性及び滲出性を測定した。

1/着色強度以下のL、a及びb値を得た:【表13】

化合物	L	a	b	c
5-クロロジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン	85.7	-2.7	103	103
5-エトキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン	35.0	44.4	28.6	52.8
5-イソプロピルオキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン	44.9	54.9	47.3	72.4
ジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン	75.6	10.7	88.0	88.7
2-メトキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン	54.5	53.0	58.4	78.8
3-プロモジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン	82.5	7.6	99.1	99.4
3-メトキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン	70.7	34.2	85.8	92.4
5-ヘキシルオキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン	48.9	50.8	51.0	72.0
2-ヒドロキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン	47.4	43.9	45.0	62.9
ジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン	88.5	0.19	108	108
5-ヒドロキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン	22.4	16.9	9.5	19.4

よって、これらの化合物は純粋で、飽和した色調並びに少なくとも通常の顔料に匹敵する着色強度を有する。

【0056】

2/カバー力— 5-ヒドロキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン; $\Delta E^* = 11.1$ よって、この化合物は良好なカバー力を有する【0057】

3/光化学的安定性— 5-クロロジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン $\Delta E = 1.36$ — 5-エトキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン $\Delta E = 0.24$ — 5-イソプロピルオキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン $\Delta E = 0.81$ — ジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン $\Delta E = 0.23$ — 2-メトキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン $\Delta E = 0.28$ — 3-プロモジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン $\Delta E = 2.61$ — 3-メトキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン $\Delta E = 0.81$ — 5-ヘキシルオキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン $\Delta E = 0.91$ — 2-ヒドロキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン $\Delta E = 1.32$ — ジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン $\Delta E = 3.91$ — 5-ヒドロキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン $\Delta E = 0.10$ よってこの化合物は光化学的に安定している。

【0058】

4/滲出性 a/水中— 5-クロロジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン O.D.=0.02 — 5-エトキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン O.D.=0.27 — 5-イソプロピルオキシジナフト

[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン O.D.=0. 03- ジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン O.D.=0. 01- 2-メトキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン O.D.=0. 30- 3-プロモジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン O.D.=0. 03- 3-メトキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン O.D.=0. 04- 5-ヘキシルオキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン O.D.=0. 29- 2-ヒドロキシジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン O.D.=0. 23- ジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオン O.D.=0. 13- 5-ヒドロキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン O.D.=0. 16b/油(トリグリセリド類)中- 3-プロモジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン O.D.=0. 92- 3-メトキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン O.D.=0. 88よって化合物は水にも油にもほとんど滲出しなない。

【0059】実施例11本発明の化合物の着色強度、光化学的安定性及び滲出性を従来の顔料と比較した。

1/着色強度【表14】

化合物	L	a	b	c
3-プロモジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン	82.5	7.6	99.1	99.4
FD&C イエロー No.5	83.5	16.1	98.8	100
3-メトキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン	70.7	34.2	85.8	92.4
FD&C イエロー No.6	58.2	51.4	73.3	89.5

よて、本発明の化合物は少なくとも飽和した色調と、同様の色調の一般的な顔料に少なくとも匹敵する着色強度を有する。

【0060】

2/光化学的安定性- 3-プロモジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン(黄) $\Delta E=2.61$ - FD&C イエロー No.5(黄) $\Delta E=6.63$ - 3-メトキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン(オレンジ) $\Delta E=0.81$ - FD&C イエロー No.6(オレンジ) $\Delta E=10.06$ 本発明の化合物は所定の一般的な顔料よりも光化学的に安定していた。

【0061】

3/水への滲出性- 3-プロモジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン(黄) O.D.=0. 03- FD&C イエロー No.5(黄) O.D.=0. 08- 3-メトキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオン(オレンジ) O.D.=0. 04- FD&C イエロー No.6(オレンジ) O.D.=0. 58よって本発明の化合物は所定の一般的な顔料よりも水に滲出しなない。

【0062】実施例12以下のものを含有する水中油型エマルジョンタイプのティントクリームを調製した:- パーリウム油 22g- ステアリン酸 1.5g- ポリソルベイト60(ICI社のトウイーン60) 0.9g- セチルアルコール 0.5g- モノステアリン酸グリセリル/PEG-100ステアラートの混合物 2.1g- トリエタノールアミン 0.75g- 実施例3の化合物 10g- プロピレングリコール 3g- シクロペンタジメチルシロキサン 3g- カルボポール981 0.15g- キサンタンガム 0.2g- 水 全体を100gにする量【0063】実施例13以下の成分を含有するアイシャドウを調製した:- タルク 38g- マイカ 20g- オキシ塩化ビスマス 8g- ステアリン酸亜鉛 3g- ナイロンパウダー 20g- 実施例1の化合物 5g- 脂肪性バインダー 全体を100gにする量【0064】実施例14:3-ヒドロキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオンの調製500mlの三口フラスコ中において、16.02g(0.1mol)の7-ヒドロキシ-ナフタレン-1-オールと22.71g(0.1mol)の2,3-ジクロロ[1,4]ナフトキノンとを300mlのピリジンに室温にて溶解させた。混合物を3時間攪拌しつつ、溶媒の還流点に維持した。反応混合物を30分以上かけて10℃まで冷却し、固形物を焼結漏斗で濾過した。水、エタノール及びイソプロピルエーテルで結晶を洗浄し、ついで真空下で乾燥させた。19.8g(収率:63%)の3-ヒドロキシジナフト[2,1-b:2',3'-d]フラン-8,13-ジオンが、赤色結晶の形態で得られた。

- 融点:317.6℃(DSC)- HPTLC:単一の点- $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$:一致- 元素分析【表15】

	C	H	O
理論値	76.43	3.21	20.36
実測値	75.88	3.19	20.45

- X線回折スペクトル【表16】

角度 $2 \cdot (^\circ)$	d (オングストローム)	インテンシティ (計測数)	インテンシティ (%)
6.528	13.52963	243	12
6.952	12.70451	331	16.4
8.236	10.72614	2021	100
9.187	9.61821	573	28.4
9.572	9.23249	298	14.7
10.906	8.10589	644	31.9
11.711	7.55029	278	13.8
12.086	7.3167	559	27.7
12.53	7.05882	439	21.7
14.525	6.09312	266	13.2
15.084	5.86885	332	16.4
15.676	5.64831	367	18.2
17.033	5.20123	362	17.9
17.909	4.94866	289	14.3
18.687	4.74446	205	10.1
19.048	4.65538	255	12.6
20.72	4.28332	181	9
21.244	4.1788	236	11.7
21.736	4.08539	182	9
22.719	3.91078	351	17.4
23.676	3.75484	261	12.9
24.306	3.65894	261	12.9
25.346	3.51103	541	26.8
25.956	3.42994	246	13.7
26.799	3.32394	563	27.9
27.16	3.28054	405	20
27.881	3.19734	391	19.3
28.299	3.15109	375	18.6
29.433	3.0322	161	8

【0065】実施例15: 2-ヒドロキシ-ジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオンの調製500mlの三口フラスコ中において、16.02g(0.1mol)の7-ヒドロキシ-ナフタレン-2-オールと22.71g(0.1mol)の2,3-ジクロロ[1,4]ナフトキノンを300mlのピリジンに室温にて溶解させた。混合物を3時間攪拌しつつ、溶媒の還流点に維持した。反応混合物を30分以上かけて10℃まで冷却し、固形物を焼結漏斗で濾過した。水、エタノール及びイソプロピルエーテルで結晶を洗浄し、ついで真空下で乾燥させた。16.34g(収率:52%)の2-ヒドロキシ-ジナフト[1,2-b:2',3'-d]フラン-7,12-ジオンが、赤色結晶の形態で得られた。

— 融点: 332.4℃(DSC) — HPTLC: 単一の点 — ^1H NMR(CDCl_3): 一致 — 元素分析【表17】

	C	H	O
理論値	76.43	3.21	20.36
実測値	75.57	3.20	20.45

— X線回折スペクトル【表18】

角度 $2 \cdot (^{\circ})$	d (オングストローム)	インテンシティ (計測数)	インテンシティ (%)
7.227	12.22148	2302	100
9.337	9.46393	397	17.2
11.298	7.82508	330	14.3
12.341	7.16606	231	10
14.451	6.12422	1694	73.6
15.747	5.62309	540	23.5
16.866	5.25228	279	12.1
17.45	5.07802	195	8.5
18.023	4.91781	218	9.5
18.748	4.72927	165	7.2
19.558	4.53501	273	11.9
20.862	4.25446	238	10.3
21.808	4.07194	152	6.6
22.785	3.89965	1058	46
23.575	3.77064	267	11.6
24.725	3.59788	178	7.7
25.276	3.52067	281	12.2
26.065	3.41582	118	5.1
26.873	3.31496	1287	55.9
28.836	3.09358	721	31.3
29.343	3.04127	132	5.7